

06

Структура, упругие и микропластические свойства заэвтектических сплавов Al–Si–Cu

© С.П. Никаноров, В.Н. Осипов, М.В. Нарыкова, Б.К. Кардашев, А.А. Левин, А.И. Лихачев, А.В. Нащекин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: Maria.Narykova@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 октября 2025 г.

В окончательной редакции 16 ноября 2025 г.

Принято к публикации 30 декабря 2025 г.

Исследовано влияние концентрации кремния (15 wt.%, 17 wt.% и 20 wt.%) и отжига при 540 °C на микроструктуру, упругие, микропластические свойства и микротвердость заэвтектических сплавов Al–Si–Cu. Методами растровой электронной микроскопии, рентгенодифракционного анализа и акустических измерений изучены распределение зерен по размерам, параметры кристаллической решетки, модуль Юнга, логарифмический декремент и напряжение микропластического течения. Отжиг вызывает укрупнение зерен и релаксацию внутренних напряжений, что сопровождается снижением упругих и прочностных характеристик. Максимальная деградация свойств наблюдается у сплава с 20 wt.% Si, тогда как состав с 17 wt.% Si демонстрирует наилучший баланс стабильности структурных и механических параметров. Результаты показали, что выбор оптимального состава зависит от условий эксплуатации. Исследование представляет практический интерес для проектирования изделий на основе силуминов.

Ключевые слова: модуль Юнга, микродеформации, внутреннее трение, рентгеноструктурный анализ, микроструктура.

DOI: 10.61011/JTF.2026.06.63000.281-25

Введение

Силумины с большим содержанием кремния широко применяются в автомобилестроении при изготовлении поршней, гильз в двигателях внутреннего сгорания, деталей дизелей и других устройств [1]. Жесткие эксплуатационные требования инициируют широкие исследования микроструктуры, прочности, пластичности и других физико-механических свойств этих материалов [2–4]. Тройные силумины с медью и магнием эффективно модифицируются термообработкой и старением, что способствует увеличению прочности [5,6].

В промышленности широкое распространение получили трехкомпонентные сплавы Al–Si–Cu (с содержанием кремния до 20 %, например, АК18 или АЛ26) с дополнительным легированием, вызывающим появление интерметаллидов и дисперсионное упрочнение [7], в частности, сплав Al-15wt.%Si-2wt.%Cu на основе силумина, исследуемый в настоящей работе. Такие сплавы имеют повышенную жаропрочность и сопротивляемость износу. Влияние добавки меди к бинарному сплаву Al-12wt.%Si было исследовано в [8]. Показано, что сплав Al-12wt.%Si-4.5wt.%Cu имел предел прочности на разрыв выше на 37.3 %, чем бинарный сплав Al–Si на 37.3 %.

Увеличение содержания кремния в силумине выше эвтектического (12.5 wt.%) вызывает падение величины предельной прочности из-за роста локальных напряжений на тонких первичных кристаллах кремния пластинчатой формы. Поэтому в настоящее время ведутся активные исследования по изменению формы и уменьшению

размера первичных и эвтектических кристаллов кремния различными способами.

В работе [9] был рассмотрен процесс получения заэвтектического сплава Al–Si при направленной кристаллизации с повышенной скоростью затвердевания, которая обеспечивала смещение эвтектической точки в сторону увеличения содержания кремния и получения полностью эвтектической волокнистой структуры. Направленная кристаллизация сплава осуществлялась вытягиванием образца из расплава через формообразователь с воздушным охлаждением (способ Степанова). Исследовалось затвердевание при скорости 1 mm/s, соответствующей скорости охлаждения около 10 °C/s. Сплав имел повышенную прочность при растяжении и рекордные значения относительного удлинения при разрушении. Кроме того, было показано, что сплав с тонкой волокнистой структурой, полученной способом Степанова, обладает повышенной прочностью в дополнение к улучшению физико-механических свойств при химической модификации [10].

В связи с этим представлялось перспективным применение метода направленной кристаллизации для улучшения свойств коммерческого сплава Al–Si–Cu, т.е. получение трехкомпонентного сплава с мелкозернистой структурой эвтектики (α -Al)–Si при смещенной в сторону большего содержания кремния эвтектической точки на равновесной диаграмме Al–Si за счет повышенной скорости затвердевания.

Формирование мелкозернистой структуры и появление дисперсных выделений в алюминиевых сплавах, по-

лученных направленной кристаллизацией, приводит [9] к изменению физико-механических и микропластических свойств, а дополнительная термомеханическая обработка вызывает изменения как напряжения микропластического течения, так и прочностных характеристик [9,11].

Настоящая работа посвящена изучению влияния термообработки на структуру, микротвердость, упругие и микропластические свойства силумина Al–Si–Cu, что и развивает исследования, начатые в [12,13].

1. Методика исследований

Для исследований были выбраны сплавы Al- x wt.% Si-2 wt.% Cu ($x = 15, 17$ и 20), далее обозначаемые как Al- x %Si. При температуре около 700°C методом направленной кристаллизации были выращены исходные слитки в виде лент длиной 0.5 m с прямоугольным поперечным сечением $15 \times 3\text{ mm}^2$. Предварительно расплав выдерживался при 800°C в течение 3 h с периодическим перемешиванием для гомогенизации состава и вытягивался со скоростью 0.8 mm/s через чугунную плиту с прямоугольным отверстием при воздушном струйном охлаждении. Состав материала выращенных лент был определен методом энергетической дифракционной спектроскопии многократными измерениями на разных участках поверхностей вдоль направления вытягивания. Содержание кремния было дополнительно проверено методом оптико-эмиссионной спектроскопии как на продольном, так и поперечном сечении лент. Из лент вырезались образцы для дальнейших исследований структуры и свойств. Образцы были изучены до и после проведения отжига при $T = 540^\circ\text{C}$ в течение 4 h и последующего охлаждения с печью. Подробно методика получения образцов и результаты исследования составов сплавов представлены в [12].

1.1. Структурные исследования методами растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа

Структурные исследования проводились с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JSM 7001F (JEOL, Japan), оснащенного детектором HKL Nordlys EBSD, и системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (ЭДС) INCA PentaFETx (Oxford Instruments, England). Методом дифракции обратного рассеяния электронов (ДОРЭ) были получены карты кристаллографических ориентировок, построены гистограммы зерен по размерам и гистограммы границ зерен по углам разориентировки. В ходе измерений образец облучался сфокусированным пучком электронов с энергией 10 keV под углом 70° к нормали. В ходе сканирования электронным пучком поверхности регистрировалась дифракционная картина, по результатам автоматической расшивки которой определялась ориентация кристалла [14]. Размер области сканирования составил $80 \times 80\text{ }\mu\text{m}^2$, шаг сканирования — 200 nm .

Для приготовления полированных сечений использовалась установка MultiPrep 8 (Allied, San Francisco, CA, USA) с последовательным уменьшением абразивного зерна для механической шлифовки сечения. Финишная полировка поверхности шлифа проводилась широким пучком ионов аргона на установке ионного травления и полировки 1061 SEM Mill (Fischione, Export, PA, USA).

Распределение элементов по площади образцов получали путем сканирования области поверхности электронным пучком с энергией электронов 10 keV с измерением в каждой точке спектра возбуждаемого рентгеновского излучения. В результате были построены карты распределения интенсивности выбранных спектральных линий (Al- $K_{\alpha 1}$, Si- $K_{\alpha 1}$). Для обработки изображений использовалась программа ImageJ. Карта распределения Si сохранялась в режиме градаций серого цвета. После настройки яркости и контраста проводилась фильтрация шумов и сглаживание с целью максимально устранить шумы вне областей, содержащих Si. Затем для автоматического вычисления площади искомым областей проводилась бинаризация изображения методом пороговой обработки. Параметры подбирались так, чтобы форма и размеры областей Si на обработанном изображении максимально соответствовали исходной ЭДС-карте. Далее, используя функцию анализа частиц, определялись границы и площадь областей, содержащих Si. Погрешность определения относительной площади составила $\pm 1\%$ (здесь и далее относительные погрешности параметров приведены в %).

1.2. Рентгенодифракционные измерения и анализ

Рентгенодифракционные (РД) измерения и анализ проведены по методике, изложенной в [15]. Использован настольный порошковый дифрактометр D2 Phaser (Bruker AXS, Germany) в геометрии Брэгг–Брентано с $\text{CuK}\alpha$ излучением ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$) и линейным детектором LYNXEYE. Измерения образцов проводились в диапазоне $2\theta = 5.6 - 140^\circ$ с шагом 0.02° и накоплением сигнала. Суммарное время в точке составляло: 495 и 660 s для образцов Al-15 %Si и Al-20 %Si соответственно и $\sim 1320\text{ s}$ для остальных образцов. Образцы крепились на монокристаллический Si(119) малофононовый держатель без вращения. Температура измерений (312 ± 2) К.

Рентгенофазовый анализ выполнен в программе EVA [16] с использованием базы PDF-2 [17]. Параметры РД рефлексов (наблюдаемый угол Брэгга, максимальная и интегральная интенсивности и полная ширина на половине максимума (FWHM)) для анализа были получены с помощью программы Fityk [18]. После введения угловых поправок $\Delta 2\theta_{\text{zero}}$ и $\Delta 2\theta_{\text{displ}}$ [15], параметры а элементарных ячеек фаз Al и Si (кубические) рассчитаны программой Celsiz [19]. Расчетная плотность ρ_x

определена по стандартной формуле [14]:

$$\rho_X = \frac{M_{\text{cell}} \cdot C_{\text{a.m.u.}}}{V_{\text{cell}} \cdot 10^{-24}}, \quad (1)$$

где ρ_X — РД плотность в g/cm^3 , M_{cell} — масса элементарной ячейки в а.м.у. (atomic mass units), $C_{\text{a.m.u.}} = 1.660539066 \cdot 10^{-24} \text{ g/a.m.u.}$ — коэффициент для пересчета а.м.у. в граммы, $V_{\text{cell}} = a^3$ — объем элементарной ячейки кубических фаз в \AA^3 .

Параметры микроструктуры (средний размер кристаллитов D и абсолютное значение средней микродеформации ε_s для фаз Al и Si) определены анализом профилей рефлексов программой SizeCr [19] методами графика Вильямсона–Холла (WHP) и графика размер–микродеформация (SSP) [20,21]. Используются коэффициенты $K_{\text{Scherrer}} = 0.94$ [22] и $K_{\text{strain}} = 4$ [23]. Надежность аппроксимации оценивалась коэффициентом детерминации R_{cod} [19,21].

1.3. Акустические измерения

Для изучения модуля Юнга, внутреннего трения и микропластических свойств был использован резонансный метод составного пьезоэлектрического вибратора. Подробное описание методики можно найти в [15,24]. Суть метода состоит в том, что с помощью пьезоэлектрического кварцевого преобразователя в испытуемом стержне (образце), приклеенном к кварцу, возбуждается продольная стоячая ультразвуковая волна. Акустическая система (составной вибратор, состоящий из пьезокварца с исследуемым образцом) настраивается в резонанс на определенной частоте возбуждающего электрического напряжения. Зная резонансную частоту составного вибратора и резонансную частоту пьезокварца, можно определить резонансную частоту образца по формуле

$$f \cdot m = f_2 \cdot m_2 - f_q \cdot m_q. \quad (2)$$

Здесь f и m , f_q и m_q — соответственно резонансные частоты и массы образца и кварца, а f_2 и m_2 — частота и масса составного (двойного) вибратора; $m_2 = m + m_q$. По аналогичной формуле рассчитывается декремент образца δ :

$$\delta \cdot m = \delta_2 \cdot m_2 - \delta_q \cdot m_q. \quad (3)$$

Модуль упругости (Юнга) E рассчитывается по формуле

$$E = 4\rho(l \cdot f)^2. \quad (4)$$

В (4) ρ и l соответственно плотность и длина образца. Плотность для расчета по выражению (4) бралась из денситометрических измерений (ρ_D).

Резонансная методика дает возможность менять в широких пределах амплитуду колебательной деформации ε (амплитуду колебательного напряжения $\sigma = E\varepsilon$). При достаточно больших амплитудах, когда исследуемый материал выходит в нелинейную область, можно изучать неупругие (микропластические) свойства акустическим

методом. Данные по микропластическим свойствам получаются на основе измерений модуля E и декремента упругих колебаний δ , когда при больших ε в материале образца возникает нелинейное, амплитудно-зависимое поглощение

$$\delta_h = \delta - \delta_i \quad (5)$$

и амплитудно-зависимый дефект модуля Юнга

$$(\Delta E/E)_h = (E - E_i)/E_i. \quad (6)$$

Здесь E_i и δ_i — значения модуля Юнга и декремента, измеряемые при малых амплитудах, где модуль E и декремент δ еще не зависят от ε .

Акустические измерения в широком диапазоне амплитуд позволяют оценить также механические (микропластические) свойства материалов в привычных для обычных механических испытаний координатах „напряжение–деформация“. Для этого по оси ординат откладываются значения амплитуд колебательных напряжений

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \text{ (закон Гука),} \quad (7)$$

а по оси абсцисс — нелинейная неупругая деформация

$$\varepsilon_d = \varepsilon \cdot (\Delta E/E)_h. \quad (8)$$

Погрешность в определении амплитуды и декремента составляет величину около 5%. Модуль Юнга на одном образце определяется с погрешностью менее 0.02%.

1.4. Денситометрические измерения

Определение плотности ρ_D образцов производилось гидростатическим методом на аналитических весах Shimadzu AUW 120D (Shimadzu Corporation, Japan) с использованием денситометрической приставки SMK-301. Данный метод позволяет определить интегральную плотность образцов с высокой точностью, необходимой для оценки изменения плотности образцов после различных воздействий. Для прецизионного определения плотности использовались образцы сплавы Al-x%Si массой порядка 5 г, в качестве жидкости — дистиллированная вода. Измерения проводились при 20 °С. Относительная погрешность определения плотности $\Delta\rho_D/\rho_D$ не превышала 0.02%.

1.5. Микротвердость

Измерение микротвердости проводилось по стандартной процедуре (микротвердость по Викерсу) на твердомере ПМТ-3 (ОАО „ЛОМО“, Санкт-Петербург, Россия) с использованием алмазной четырехгранной пирамиды (угол при вершине 136°), которая вдавливалась в поверхность образца под нагрузкой 1 N с выдержкой 10 s. После снятия нагрузки диагонали отпечатка измерялись с помощью оптического микроскопа Carl Zeiss Vert. A1, оснащенного цифровой камерой AxioCam Color 208.

Для расчета микротвердости использовали усредненное значение диагонали, подставляемое в формулу

$$H_V = \frac{0.189 \cdot F}{d^2}, \quad (9)$$

где F — нагрузка в N, d — средняя длина диагонали в mm.

2. Результаты эксперимента

2.1. Микроструктурные исследования

Как отмечалось выше, в настоящей работе исследовались три сплава с Al- x %Si различным содержанием кремния — 15 wt.%, 17 wt.% и 20 wt.%. Рассмотрим результаты электронно-микроскопических исследований. На рис. 1 приведены гистограммы распределения зерен по размерам (для поперечного сечения) до и после отжига, а на рис. 2 — гистограммы распределения границ зерен по разориентациям для этих же образцов. Для всех образцов после отжига наблюдается увеличение среднего размера зерен. Можно отметить следующую тенденцию: с увеличением содержания Si в сплаве относительное увеличение среднего размера зерна после отжига уменьшается. Так, наибольший рост отмечается для образца Al-15%Si — более чем в два раза. В образце Al-17%Si повышение составило около 30 %, а в Al-20%Si — не более 9 %. Для распределений зерен по разориентациям также обнаружена зависимость от содержания Si, а именно увеличение доли большеугловых границ (БУГ) зерен. Доля таких границ составила 23 %, 30 % и 33 % для образцов, содержащих 15 %, 17 % и 20 % Si соответственно. После отжига доля БУГ существенно увеличилась и составила 44 %, 49 % и 47 %. На распределениях наблюдается появление пика около 45°, что свидетельствует о формировании произвольно ориентированных зерен [25]. Повышение концентрации Si в образцах приводит к заметному изменению в распределении межзеренных границ — относительное изменение объемной доли БУГ после отжига составляет 91 %, 63 % и 42 %, что соответствует тенденции роста среднего размера зерна.

Таким образом, увеличение содержания кремния в образцах замедляет процессы роста зерен и формирования БУГ. В то же время образец с наибольшим содержанием кремния (20 %) характеризуется наибольшим средним размером зерна и максимальным содержанием БУГ среди образцов до отжига.

В [12] было показано, что структура образцов включает в себя α -Al дендриты, эвтектику и интерметаллические соединения. В эвтектике сплава Al-15%Si (до отжига, рис. 3, а) видно большое количество зерен α -Al в виде мелких включений разной формы. Для выяснения роли Si были получены ЭДС-карты распределения элементов в исследуемых образцах. Из анализа рис. 3 и 4 следует, что до отжига в образцах присутствуют области, содержащие одновременно кремний и алюминий, которые

занимают более 40 % площади. После отжига формируются области с более высоким содержанием кремния, круглой или эллипсоидальной формы, меньшего размера и занимающие значительно меньшую площадь (менее 20 %). Например, для образца Al-15%Si до отжига область, занятая Si на карте распределения элементов, составляла 46 %, а после отжига уменьшилась до 17 % (рис. 3, с, f). Аналогичное изменение наблюдается и для образца Al-20%Si. Замечено, что увеличение содержания Al приводит к росту размеров скоплений кремния в образце.

2.2. Рентгенодифракционные исследования

На рентгенограммах образцов (рис. 5) доминируют рефлексы алюминия (Al, пространственная группа (пр. гр.) $Fm\bar{3}m$ (225)) [26] и кремния (Si, пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (227)) [27]. Относительная интенсивность рефлексов Si, оцененная по отношению максимальных интенсивностей рефлексов 111 Si и 200 Al ($I_{\max}^{111\text{Si}}/I_{\max}^{200\text{Al}}$), составляет всего $\sim 0.5\%$ – 5.3% во всех исследованных образцах до и после отжига (табл. 1). Имеются также очень слабые рефлексы, относимые к различным модификациям оксидов кремния [28–31] (отношения пиковых интенсивностей рефлексов этих фаз и 200 Al, $I_{\max}/I_{\max}^{200\text{Al}} \approx 0.1\%$ в образцах до и после отжига).

Для анализа профилей рефлексов и определения структурных параметров применялись оба метода: SSP и WHP; выбор оптимального метода для каждого образца/фазы основывался на максимизации коэффициента детерминации R_{cod} (коэффициент детерминации, показывающий насколько надежны вычисления). Следует отметить, что наблюдаемые углы Брэгга рефлексов Al и Si могут отличаться от табличных значений (PDF-2: 00-004-0787 для Al, 01-070-5680 для Si), что, вероятно, обусловлено наличием примесей (например, Cu, либо Si в Al и, наоборот, Al в Si) в кристаллических решетках этих фаз.

Анализ профилей рефлексов Al и Si выявил значения параметра $\text{FWHM}/B_{\text{int}}$ в диапазонах 0.71(2)–0.79(4) (Al) и 0.71(5)–0.76(2) (Si), что соответствует фойгтовской форме профиля РД-рефлексов, аппроксимируемой псевдофункцией Фойгта (pV) [32,33] (здесь FWHM — полная ширина рефлекса на половине максимума интенсивности, а B_{int} — интегральная ширина рефлекса). Поэтому использовались модификации методов WHP [20] и SSP [21] для pV-рефлексов. Оба метода профильного анализа показали близкие результаты по величинам среднего размера D кристаллитов (областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения) и абсолютного значения средней микродеформации ϵ_s , совпадающие в пределах оцениваемого стандартного отклонения (о.с.о.).

Анализ графиков SSP и WHP для рефлексов Al выявил систематические отклонения экспериментальных точек, отвечающих интенсивным рефлексам с индексами Миллера 200 и 400, от аппроксимационной прямой линии, вдоль которой группировались остальные рефлексы

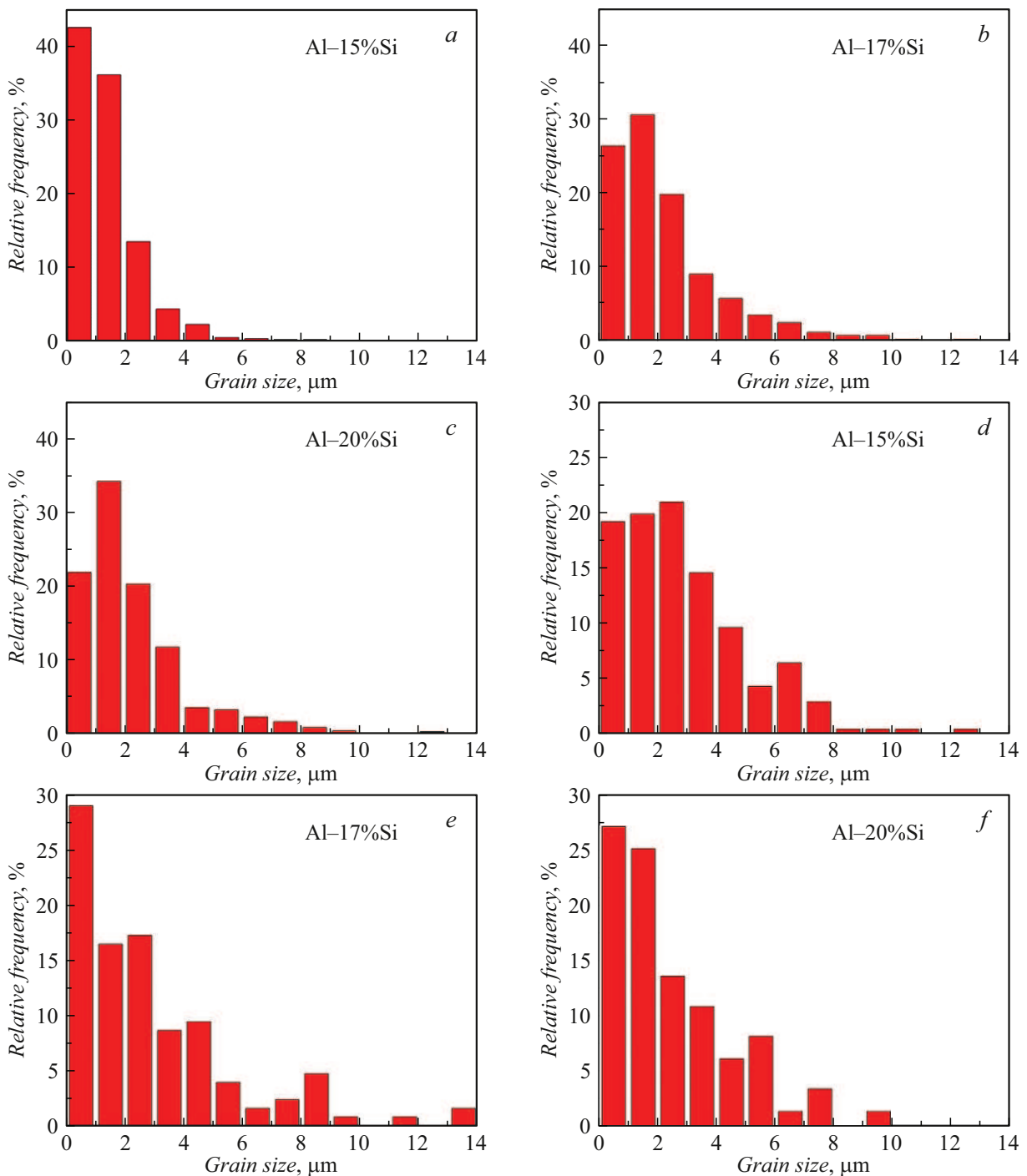


Рис. 1. Гистограммы распределения зерен по размерам для сплава Al- x %Si (поперечное сечение) до (a–c) и после (d–f) отжига.

Al с индексами Миллера hkl , отличными от $h00$. Это, наряду с аномально высокой интенсивностью рефлексов $h00$ Al (например, $I_{\max}^{111\text{Al}}/I_{\max}^{200\text{Al}} = 0.073\% - 13.08\%$ в разных образцах до и после отжига относительно табличного значения 212.77% согласно карте PDF-2 00-004-0787), однозначно указывает на сильную преимущественную ориентацию кристаллитов Al вдоль направления $[100]$. В то же время интенсивности рефлексов hkl -типа близки к теоретическим (например,

$I_{\max}^{220\text{Al}}/I_{\max}^{111\text{Al}} = 17.6\% - 32.6\%$ относительно 22.0%), что подтверждает отсутствие выраженной ориентации кристаллитов с ориентацией, отличной от $[100]$. Далее будем обозначать фазу Al, ориентированную вдоль $[100]$, к которой относятся рефлексы типа $h00$, Al $[h00]$ фазой, а неориентированную фазу, к которой относятся остальные рефлексы hkl , фазой Al $[hkl]$. Оценки показывают, что в разных образцах доля неориентированной фазы Al $[hkl]$ составляет лишь 0.073%–13.08% от доли

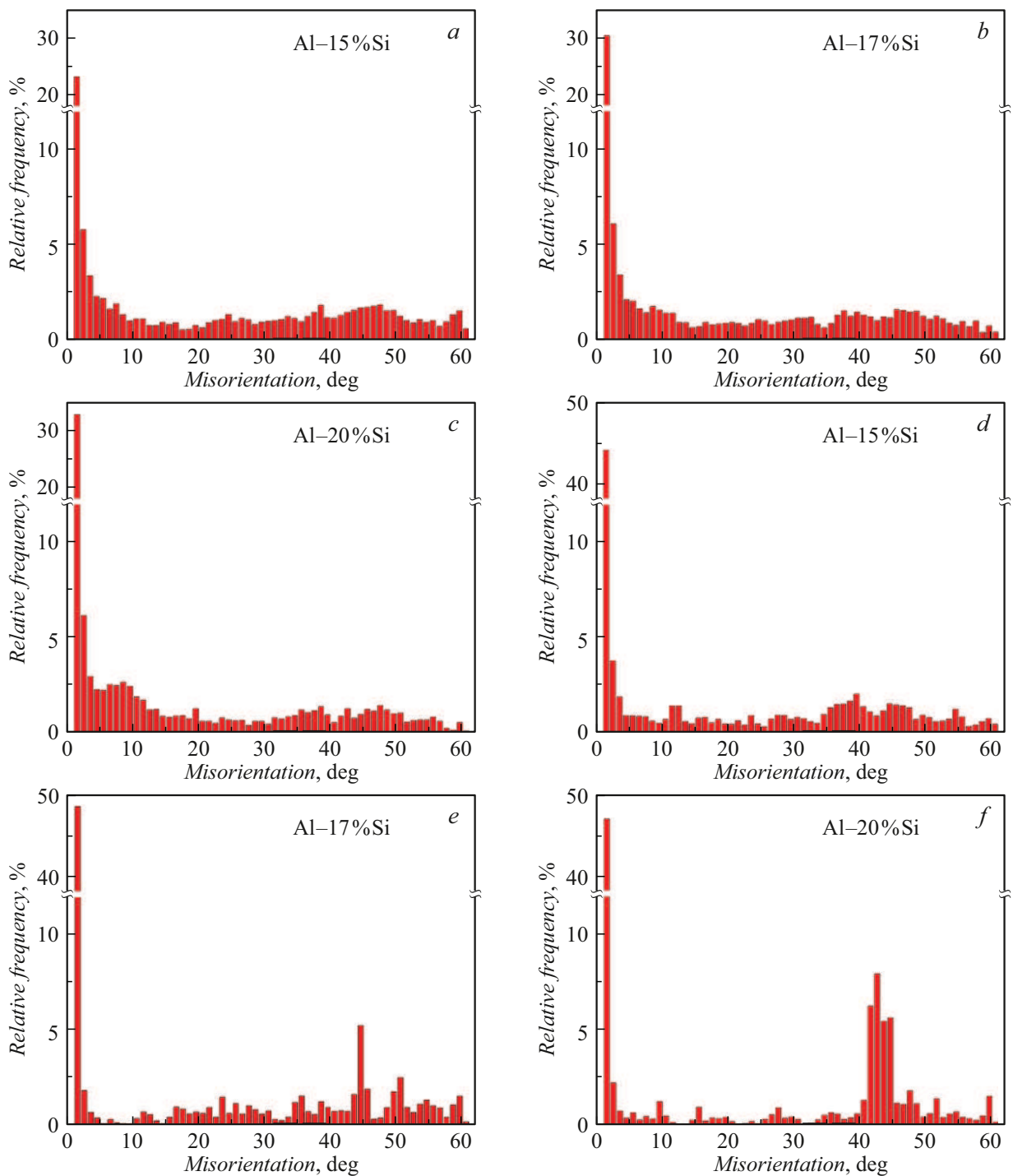


Рис. 2. Гистограммы распределения границ зерен по разориентациям для сплава Al- x %Si (поперечное сечение) до (a – c) и после (d – f) отжига.

ориентированной фазы Al[$h00$]. Разделение рефлексов, относимых к Al, на две группы рефлексов по индексам Миллера ($h00$ -рефлексы в одной группе и прочие, обозначаемые далее как hkl , в другой) привело к значительному повышению величины коэффициента детерминации R_{cod} в 1.1–12.1 раз до 97.09%–99.65% и 78.54%–97.85% для рефлексов с $hkl \neq h00$ в случае SSP

и WHP соответственно. Результаты вычислений параметра a кубической элементарной ячейки, РД плотности ρ_x , среднего размера кристаллитов D и абсолютного среднего значения микродеформации ε_s в них представлены для Al-фаз в табл. 2. Поскольку значения R_{cod} в случае SSP для Al были выше, в табл. 2 приведены величины D и ε_s , полученные методом SSP.

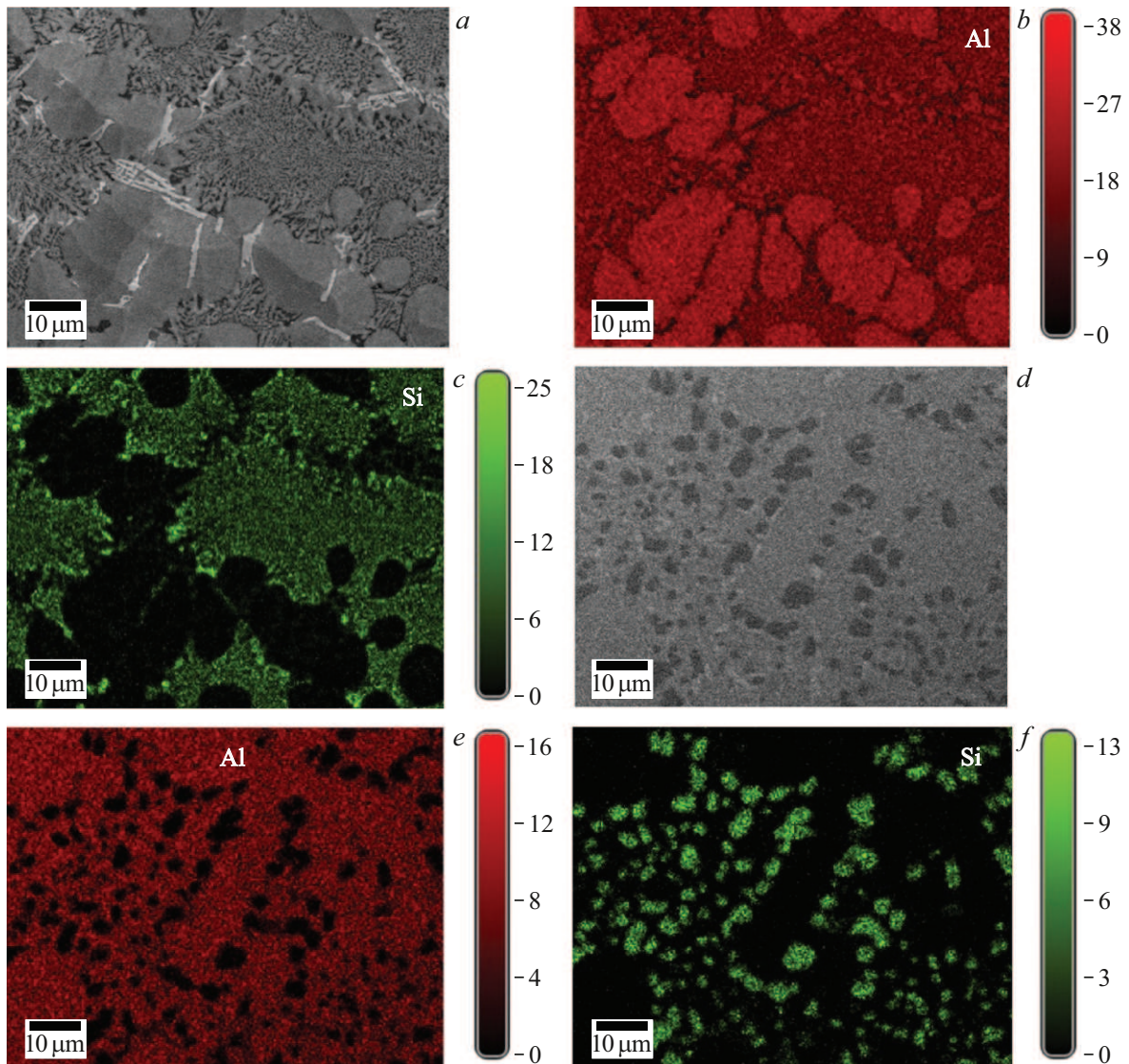


Рис. 3. РЭМ-изображения (*a, d*) и ЭДС-карты распределения алюминия (*b, e*) и кремния (*c, f*) в сплаве Al-15%Si до (*a–c*) и после отжига (*d–f*).

Аналогичный анализ рефлексов Si в исследованных образцах до и после отжига (табл. 1) не выявил признаков преимущественной ориентации. Их относительные интенсивности удовлетворительно согласуются с табличными значениями (см. величины отношения $I_{\max}^{220\text{Si}}/I_{\max}^{111\text{Si}}$ в табл. 1 как пример). Для фазы Si большие значения коэффициента детерминации ($R_{\text{cod}} = 40.43\% - 94.93\%$) были получены для метода WHP, поэтому в табл. 1 приведены результаты этого метода.

Рассмотрим, что происходит со структурными и микроструктурными параметрами кристаллических фаз в образцах в зависимости от доли Si в исходном состоянии и после отжига. Как видно из табл. 1 и 2, параметры a кубических элементарных ячеек фаз Al и Si в неотожженных образцах отклоняются от табличных значений,

вероятно, из-за примесей (например, растворенного Al в Si [34]) или микродеформаций. Наибольшие отклонения параметра a для всех исследованных фаз (Al[$h00$], Al[hkl], и Si) наблюдаются для образца Al-17%Si, где также зафиксировано максимальное количество рефлексов минорных фаз (оксидов Si). После отжига параметр a фаз в большинстве образцов приближается к табличным значениям. Исключение — фаза Si в отожженном образце Al-20%Si, чей параметр a практически не меняется. Плотность ρ_x (рассчитанная по формуле (1)) для всех исследованных фаз демонстрирует обратную зависимость от доли Si по сравнению с параметром кубической элементарной ячейки a , подтверждая максимальное отклонение для Al-17%Si.

Рассмотрим, что происходит с величинами D и ϵ_s после отжига (табл. 1 и 2). В исходном состоянии

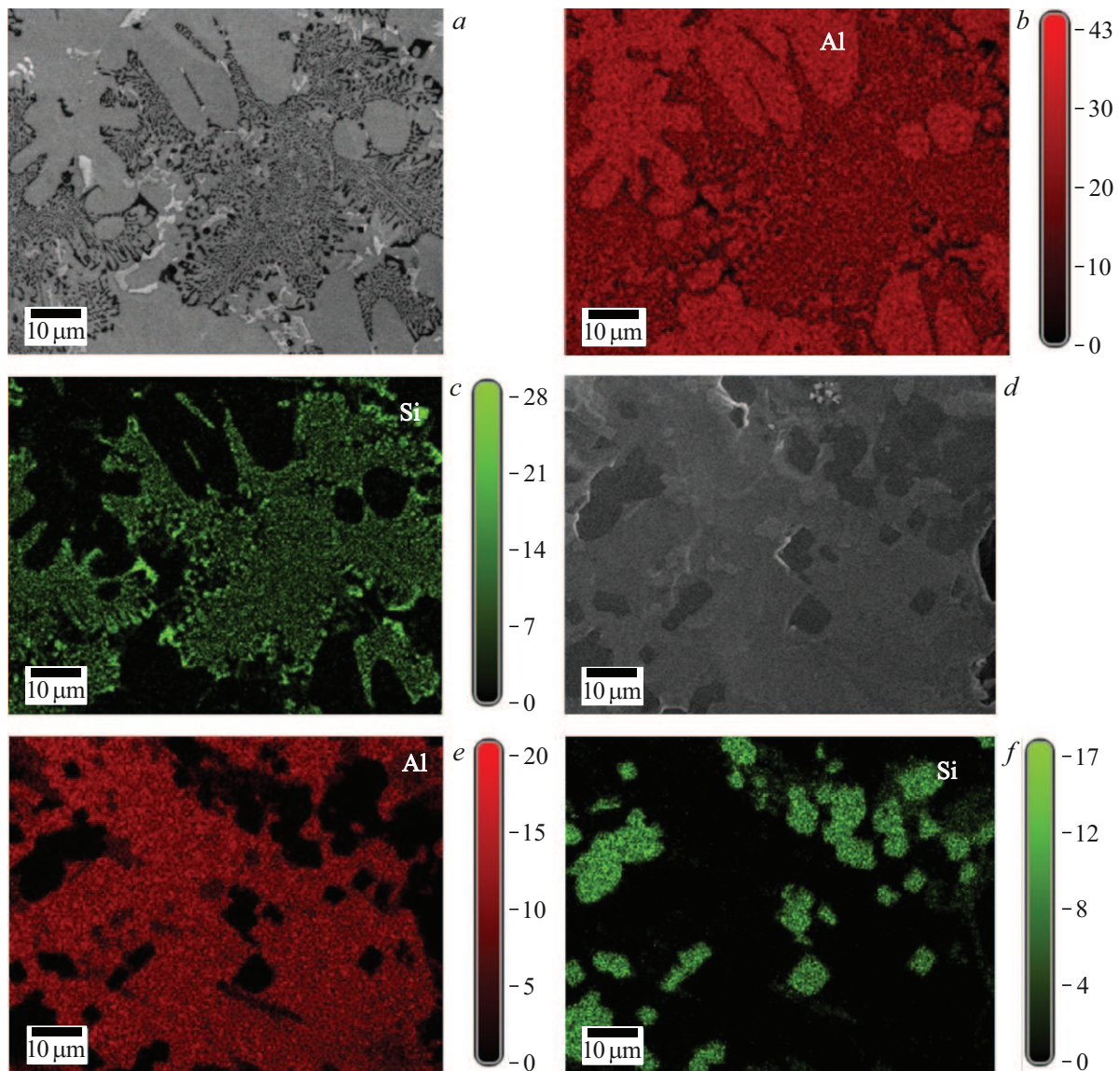


Рис. 4. РЭМ-изображения (*a, d*) и ЭДС-карты распределения алюминия (*b, e*) и кремния (*c, f*) в сплаве Al-20%Si до (*a–c*) и после отжига (*d–f*).

фаза Al[*h00*] характеризуется размерами кристаллитов *D* в диапазоне 65–147 nm и микродеформациями $\epsilon_s = 0.060\%–0.077\%$, демонстрируя тенденцию к увеличению обоих параметров с ростом содержания Si. Для фазы Al[*hkl*] наблюдаются меньшие размеры кристаллитов (*D* в 1.1–1.8 раза ниже, чем у Al[*h00*]) и более высокие микродеформации (ϵ_s в 1.5–2.0 раза выше). Размеры кристаллитов фазы Si и микродеформаций в них близки к значениям для Al[*hkl*].

Отжиг приводит к значительным изменениям. Для образцов с 15%–17% Si размеры кристаллитов возрастают: в ~ 3.1 раза для Al[*h00*], в $\sim 2.2–2.3$ раза для Al[*hkl*] и в $\sim 4.4–5.4$ раза для Si. В большинстве фаз и составов наблюдается снижение микродеформаций: в $\sim 1.5–2.1$ раза для Al[*h00*], в $\sim 2.1–2.5$ раза для Al[*hkl*] и в $\sim 1.8–1.9$ раза для Si. Исключением является

образец с 20 wt.% Si, для которого размер кристаллита Al уменьшается примерно на 10% (фаза Al[*h00*]) либо остается неизменным (Al[*hkl*]), а рост кристаллитов Si выражен слабее (лишь в ~ 2.1 раза), чем в образцах с меньшим содержанием Si.

Таким образом, рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие в образцах двух фаз Al (Al[*h00*] и Al[*hkl*]), несколько различных по параметрам кубической элементарной ячейки и сильно различающихся по ориентации кристаллитов, их размерам и микродеформации в них, а также фазы Si и минорных фаз оксидов Si. Согласно анализу, доминирующей фазой в неотожженных образцах является ориентированная фаза Al[*h00*]. Отжиг (при 540 °C) вызывает наиболее значительную перестройку фазового состава в образце Al-17%Si: здесь наблюдается заметное увеличение

Таблица 1. Результаты рентгеновской дифракции для фазы Si, пр. гр. $Fd\bar{3}m$ (227)

Образцы	a , Å	ρ_{XRD} , g/cm ³	$I_{\max}^{111\text{Si}}/I_{\max}^{200\text{Al}}$, % $I_{\max}^{220\text{Si}}/I_{\max}^{111\text{Si}}$, %	FWHM/ B_{int}	D , nm	ε_s , %
Al-15%Si	5.43296(19)	2.32659(14)	1.67(2) 60.3(1.4)	0.74(8)	56(27)	0.152(32)
Al-15%Si, an	5.43087(7)	2.32927(5)	4.79(2) 63.8(582)	0.74(2)	249(196)	0.078(9)
Al-17%Si	5.43337(23)	2.32606(17)	5.29(4) 60.1(7)	0.73(6)	99(60)	0.136(22)
Al-17%Si, an	5.43092(6)	2.32921(4)	1.22(1) 56.4(5)	0.76(2)	538(468)	0.070(5)
Al-20%Si	5.43296(19)	2.32659(14)	0.58(1) 60.6(8)	0.71(5)	57(17)	0.093(23)
Al-20%Si, an	5.43310(79)	2.32641(59)	0.48(1) 53.8(4)	0.74(4)	118(9)	0.052(3)
Si PDF-2 01-070-5680	5.43053(7)	2.32971(5)	– 61.0	–	–	–

Примечание. an — образец после отжига при $T = 540^\circ\text{C}$.

Таблица 2. Результаты рентгеновской дифракции для фазы Al (пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (225)) отдельно для отражений $h00$ (фаза Al- $[h00]$) и отражений с другими индексами Миллера hkl (фаза Al- $[hkl]$)

Образцы	Рефлексы	a , Å	ρ_x , g/cm ³	FWHM/ B_{int}	D , nm	ε_s , %
Al-15%Si	$h00$	4.05175(13)	2.6943(1)	0.73(5)	65(23)	0.060(48)
	hkl	4.05078(13)	2.6962(1)	0.79(4)	58(4)	0.122(7)
Al-15%Si, an	$h00$	4.04954(6)	2.69872(7)	0.78(1)	202(249)	0.041(30)
	hkl	4.05081(5)	2.69618(6)	0.75(3)	180(12)	0.058(2)
Al-17%Si	$h00$	4.05225(3)	2.69331(3)	0.71(2)	146(131)	0.077(29)
	hkl	4.05197(11)	2.6939(1)	0.74(3)	84(7)	0.112(5)
Al-17%Si, an	$h00$	4.04913(18)	2.6995(2)	0.776(2)	327(699)	0.051(22)
	hkl	4.04987(6)	2.69806(7)	0.74(2)	191(21)	0.052(3)
Al-20%Si	$h00$	4.05134(15)	2.6951(2)	0.74(2)	126(95)	0.072(28)
	hkl	4.05129(6)	2.69523(7)	0.74(4)	76(4)	0.108(4)
Al-20%Si, an	$h00$	4.04995(161)	2.6979(19)	0.78(1)	111(68)	0.035(49)
	hkl	4.05040(60)	2.6970(7)	0.72(5)	77(3)	0.043(5)
Al PDF-2 00-004-0787	все hkl	4.0494	2.6990	–	–	–

Примечание: an — образец после отжига при $T = 540^\circ\text{C}$.

доли фазы Al $[hkl]$ (на $\sim 13\%$ согласно пересчету из относительных интенсивностей наблюдаемых рефлексов) при сопутствующем снижении доли Al $[h00]$. Для других составов (Al-15%Si, Al-20%Si) изменения долей фаз были статистически менее выражены. По-видимому, при отжиге для состава 17 wt.% Si происходит дополнительное упорядочение кристаллитов вдоль $[100]$.

2.3. Упругие и микропластические свойства: модуль Юнга, декремент и напряжение микропластического течения

На рис. 6,7 в качестве примера приведены данные для состава с 20 wt.% Si. Рис. 6, a представляет амплитудные зависимости модуля Юнга $E(\varepsilon)$ и декремента $\delta(\varepsilon)$ для одного из исследованных образцов Al-20%Si в исходном

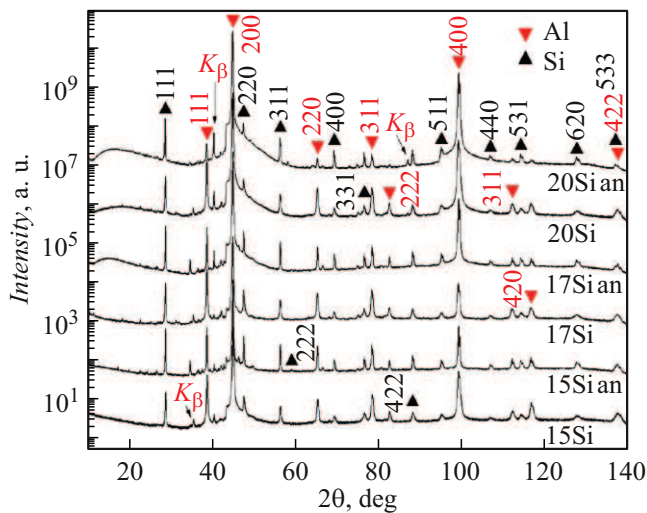


Рис. 5. РД-данные образцов (введены угловые поправки). Указаны индексы Миллера hkl наблюдаемых рефлексов Al и Si. Углы Брэгга рефлексов Al и Si приведены согласно картам PDF-2 00-004-0787 и 01-070-5680 соответственно. Рефлексы, возникающие вследствие прохождения остаточного $\text{CuK}\beta$ излучения через Ni-фильтр, обозначены символом $K\beta$. Указано содержание Si (wt.%) в составе измеренных образцов, an — образец после отжига при $T = 540^\circ\text{C}$.

состоянии, на рис. 6, *b* показаны $E(\varepsilon)$ и $\delta(\varepsilon)$ для того же самого отожженного образца, а на рис. 7 приводят-

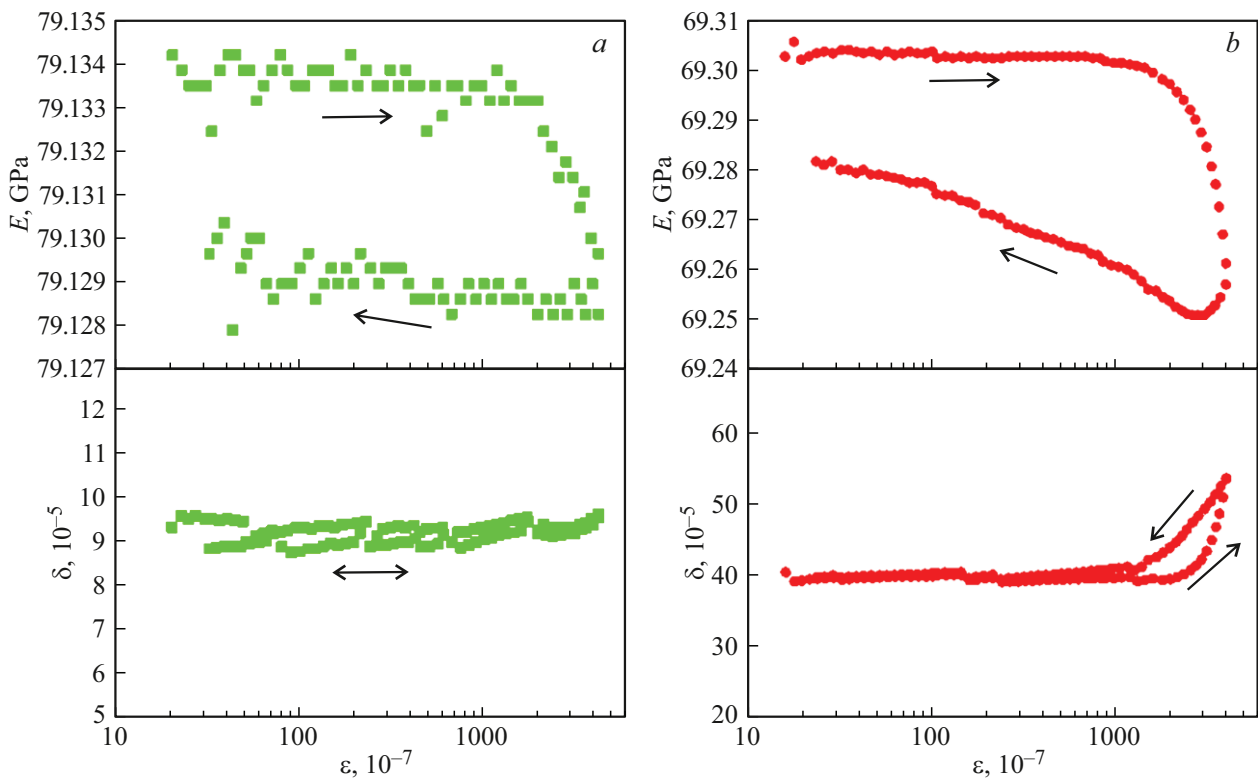


Рис. 6. Амплитудные зависимости модуля Юнга E и декремента δ образца Al-20%Si (№ 2) до (*a*) и после отжига (*b*). Измерения выполнены при комнатной температуре. Стрелки указывают направление изменения амплитуды.

Таблица 3. Плотность ρ_D модуль Юнга E , амплитудно-независимый декремент δ_i и напряжение микротекучности σ_s при неупругой деформации $\varepsilon_d = 1.0 \cdot 10^{-8}$ для Al- $x\%$ Si в исходном состоянии

Сплав, номер образца	ρ_D , g/cm ³	E , GPa	δ_i , 10 ⁻⁵	σ_s , MPa
(№ 1) Al-15%Si	2.732	77.59	8.4	21
(№ 2) Al-15%Si		77.98	9.3	20
(№ 1) Al-17%Si	2.737	77.93	10.0	18
(№ 2) Al-17%Si		78.23	9.2	20
(№ 3) Al-17%Si		77.89	8.9	25
(№ 1) Al-20%Si	2.730	78.34	8.5	20
(№ 2) Al-20%Si		79.13	9.2	23
(№ 3) Al-20%Si		78.33	9.1	22

ся зависимости напряжения микропластического течения (диаграммы микропластического деформирования) $\sigma(\varepsilon_d)$.

Надо сказать, что результаты для всех исследованных образцов разных сплавов качественно похожи друг на друга. Получить представление о разбросе данных на разных образцах одного и того же сплава можно в табл. 3.

Табл. 4 демонстрирует влияние отжига на примере образцов №2 всех изученных сплавов. Как видно, отжиг

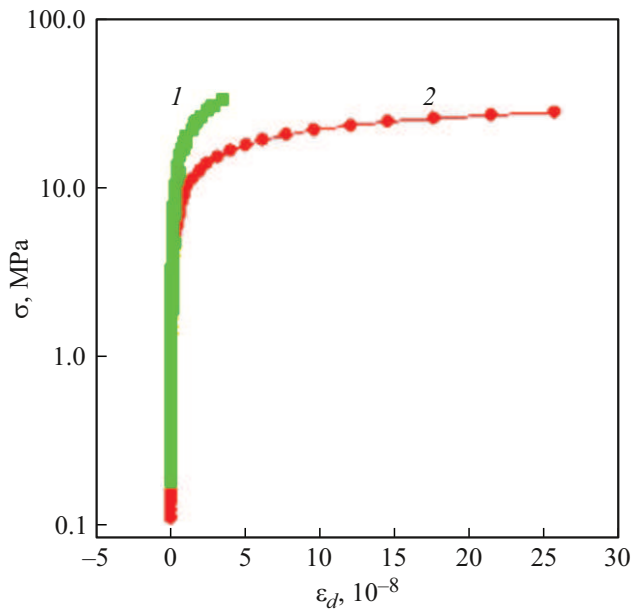


Рис. 7. Диаграммы микропластического деформирования образца Al-20%Si (№ 2). 1 — исходное состояние, 2 — после отжига при $T = 540\text{ }^\circ\text{C}$. Измерения выполнены при комнатной температуре.

при $540\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к уменьшению плотности, модуля Юнга E и напряжения микропластического течения σ_s и к увеличению амплитудно-независимого декремента δ_i . Наибольшее влияние отжига наблюдается для сплава Al-20%Si; наименьшее — для Al-15%Si.

2.4. Микротвердость

Механические свойства сплава на макроуровне характеризовали величиной микротвердости H_V по Викерсу. Для каждого состояния было выполнено не менее 10 отпечатков. Анализируя результаты, представленные в табл. 4 как среднее арифметическое (в скобках — стандартное отклонение), можно отметить следующее. Во-первых, микротвердость образцов в зависимости от содержания кремния меняется немонотонно. Повышение содержания Si ведет вначале к снижению микротвердости на 7% от 1519(46) до 1415(40) МПа, а затем наблюдается его рост на 17% (до 1650(113) МПа — это максимальное значение H_V среди исследованных образцов Al-20%Si). Во-вторых, отжиг приводит к заметному снижению микротвердости для всех образцов. Для образцов с содержанием 15 и 20 wt.% Si уменьшение микротвердости составило около 30%, для сплава Al-17%Si почти в два раза меньше — на 17%. И, в-третьих, после отжига микротвердость образцов с 17 и 20 wt.% Si практически не отличается и составляет около 1167 МПа. Для Al-15%Si после отжига $H_V = 1075\text{ МПа}$ и является наименьшей величиной среди всех изученных образцов.

3. Обсуждение

Для анализа взаимосвязи структурных параметров и механических свойств ниже рассмотрены изменения микротвердости, модуля Юнга и напряжения микропластического течения в зависимости от состава и термообработки.

Влияние плотности ρ на модуль Юнга E представляет первостепенный интерес, поскольку ρ входит непосредственно в расчетную формулу для E (формула (4)). На рис. 8 представлены зависимости плотности образцов от содержания кремния до и после отжига, полученные денситометрическим методом (ρ_D), а также расчетные значения средней плотности ($\rho_{X\Sigma}$) по данным РД (табл. 1 и 2). Для расчета $\rho_{X\Sigma}$ были учтены весовые доли W фаз кремния (15 wt.%–20 wt.%), алюминия и меди (2 wt.%). Для Cu использовалось $\rho_{Cu} = 8.96\text{ g/cm}^3$ [35]. Для теоретического расчета плотности образцов применялось значение $\rho_{Al} = \rho_X$ для фазы Al[$h00$] (табл. 2), так как определить с высокой точностью содержание фазы Al[hkl] для каждого образца не представляется возможным. Отличия в рассчитанных значениях ρ_X для фаз Al[$h00$] и Al[hkl] (табл. 2) появляются в 3–4 знаке

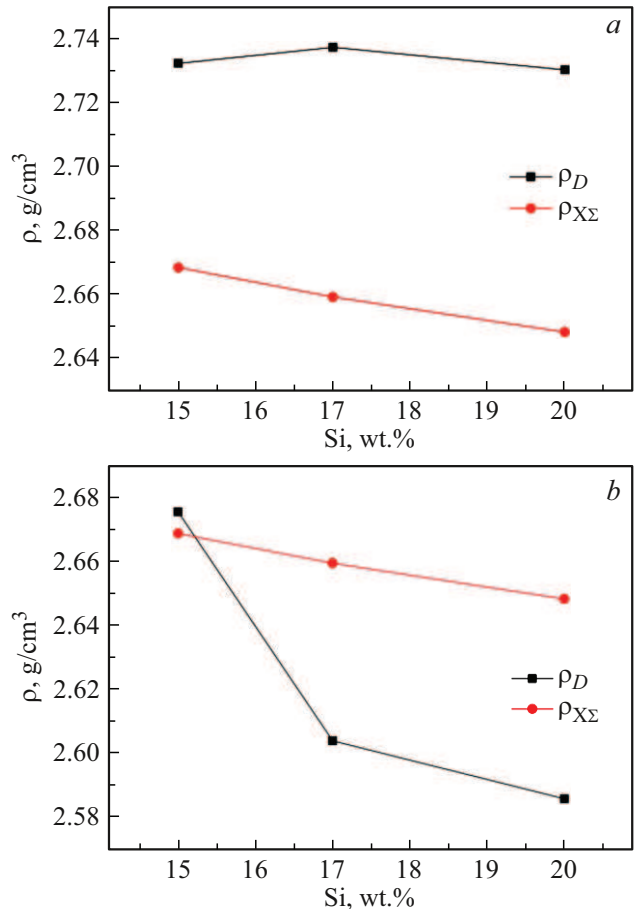


Рис. 8. Экспериментальные (ρ_D) и расчетные ($\rho_{X\Sigma}$) значения плотности в зависимости от концентрации кремния до (a) и после (b) отжига.

Таблица 4. Средний размер зерна d_{gr} , плотность ρ_D , изменение плотности $\Delta\rho_D/\rho_D$, модуль Юнга E , изменение модуля Юнга $\Delta E/E$, амплитудно-независимый декремент δ_i , напряжение микротекучности σ_s при неупругой деформации $\varepsilon_d = 2.0 \cdot 10^{-8}$ и микротвердость H_V для образцов № 2 сплавов Al- x %Si в исходном и отожженном состояниях

Сплав	$d_{gr}, \mu m$	$\rho_D, g/cm^3$	$\Delta\rho_D/\rho_D, \%$	E, GPa	$\Delta E/E, \%$	$\delta_i, 10^{-5}$	σ_s, MPa	H_V, MPa
Al-15%Si	1.4	2.732	2.1	77.98	1.1	9	27	1519(46)
Al-15%Si an	2.9	2.675		77.08		12	25	1075(75)
Al-17%Si	2.2	2.737	4.8	78.23	4.4	9	28	1415(40)
Al-17%Si an	2.9	2.604		74.76		18	21	1170(92)
Al-20%Si	2.3	2.730	5.3	79.13	12.4	9	31	1650(113)
Al-20%Si an	2.5	2.586		69.28		40	15	1164(63)

Примечание*: an — отжиг при 540 °C.

и, как показал анализ, „игнорирование“ фазы Al[hkl] не вносит существенных изменений в ход зависимостей, представленных на рис. 8. В качестве плотности фазы Si бралось значение $\rho_{Si} = \rho_X$ для фазы Si (табл. 1). Для расчета теоретических значений плотности применялась модель обратной смеси:

$$\rho_{X\Sigma} = \frac{100}{\frac{W_{Al}[h00]}{\rho_{Al}[h00]} + \frac{W_{Si}}{\rho_{Si}} + \frac{W_{Cu}}{\rho_{Cu}}}. \quad (10)$$

Как видно на рис. 8, средняя плотность образцов закономерно снижается с увеличением содержания кремния от 15 wt.% до 20 wt.% вследствие уменьшения доли более плотного алюминия ($\rho \approx 2.694 g/cm^3$) и роста доли менее плотного кремния ($\rho \approx 2.326 g/cm^3$). Экспериментальные значения плотности, полученные денситометрическим методом (ρ_D), до отжига систематически превышают расчетные значения ($\rho_{X\Sigma}$), определенные по данным рентгенодифракционного анализа. Это расхождение, вероятно, обусловлено присутствием неучтенных рентгеноаморфных интерметаллических фаз. После отжига наблюдается обратная картина: ρ_D становится ниже $\rho_{X\Sigma}$ на 0.05–0.07 g/cm³, что может быть связано с развитием остаточной пористости в ходе термообработки.

Примечательно, что, несмотря на относительно слабое изменение плотности с ростом содержания Si, модуль Юнга демонстрирует выраженный рост — от 77.98 GPa при 15 wt.%Si до 79.13 GPa при 20% Si (табл. 4). После отжига плотность снижается для всех составов, наиболее значительно для Al-20%Si (до 2.586 g/cm³), а модуль Юнга также уменьшается (максимально на 12.4% для Al-20%Si). Наблюдаемая прямая корреляция между ρ и E в целом согласуется с формулой (4). Однако более резкое изменение E по сравнению с ρ указывает на существенный вклад дополнительных факторов, таких как плотность дислокаций, уровень внутренних напряжений и кристаллографическая текстура [36].

Для оценки роли микродеформаций были использованы данные РД (табл. 1 и 2). До отжига наибольшие значения ε_s характерны для образцов с меньшим содержанием Si. Отжиг вызывает значительное снижение

ε_s , особенно в Si-фазе (в 2 и более раза). После отжига более высокое содержание Si обеспечивает более эффективную релаксацию напряжений. Высокий уровень микродеформаций соответствует повышенному модулю Юнга до отжига. Аналогичная закономерность прослеживается в фазе Al[$h00$].

После отжига ε_s снижается в 1.5–2 раза, что сопровождается снижением E , особенно в Al-20%Si (уменьшение на 12.4%). Это может быть связано с коагуляцией частиц Si и снижением дисперсионного упрочнения. Действительно, при сравнении данных рис. 3, c, f и 4, c, f видно, что после отжига частицы кремния образуют плотные скопления, причем для образца Al-20%Si эти включения имеют больший размер. Таким образом, до отжига между ε_s и E наблюдается прямая зависимость, а после — обратная (рис. 9), что подчеркивает роль внутренних напряжений в формировании упругих свойств материала. Линейный регрессионный анализ количественно подтверждает выявленные зависимости: для исходных состояний (рис. 9, a) установлена сильная отрицательная связь (коэффициент детерминации $R^2 = 0.9934$, показатель значимости $p = 0.036$), тогда как для отожженных (рис. 9, b) — сильная положительная связь ($R^2 = 0.9998$, $p = 0.007$). Доверительные полосы (95%), показанные на графиках рис. 9, подтверждают высокую достоверность аппроксимации. Содержание кремния влияет на устойчивость структуры к релаксации: чем выше доля Si, тем сильнее выражено снижение E после отжига. Напряжение микропластического течения (σ_s) также демонстрирует четкую зависимость от микроструктурных параметров (табл. 1, 2, 4). До отжига σ_s выше при меньших размерах зерна (d_{gr}) и кристаллитов (D), а также при высоких внутренних напряжениях ε_s . Например, для Al-20%Si $\sigma = 31$ MPa. После отжига, сопровождающегося укрупнением зерен и релаксацией внутренних напряжений, σ снижается до 15 MPa для того же состава. Полученные данные свидетельствуют, что сопротивление микропластической деформации контролируется совокупностью упрочняющих факторов: дисперсностью частиц, уровнем микродефор-

маций и плотностью границ зерен, которые ослабляются в ходе термообработки.

Логарифмический декремент δ_i , характеризующий внутреннее трение, возрастает после отжига, особенно при увеличении размера d_{gr} зерен (табл. 4). Это указывает на то, что рост зерна увеличивает потери энергии при колебательной деформации: в крупнозернистых структурах, по всей видимости, имеется больше подвижных дислокаций, рассеивающих энергию упругих колебаний

Анализ микротвердости (H_V) выявил корреляцию с размерами кристаллитов (D) фаз Si, Al[$h00$] и Al[hkl] (табл. 1, 2, 4). Наблюдаемое снижение H_V для образца Al-17%Si в исходном состоянии вероятно обусловлено максимальными размерами кристаллитов во всех фазах (рис. 10, *a*). Напротив, повышенная твердость Al-20%Si согласуется с минимальными значениями D . На рис. 10, *b* приведена зависимость изменения среднего размера кристаллитов $\Delta D/D$ и микротвердости $\Delta H_V/H_V$, определяемых как

$$\Delta D/D = \frac{|D - D_{an}|}{D} \quad (11)$$

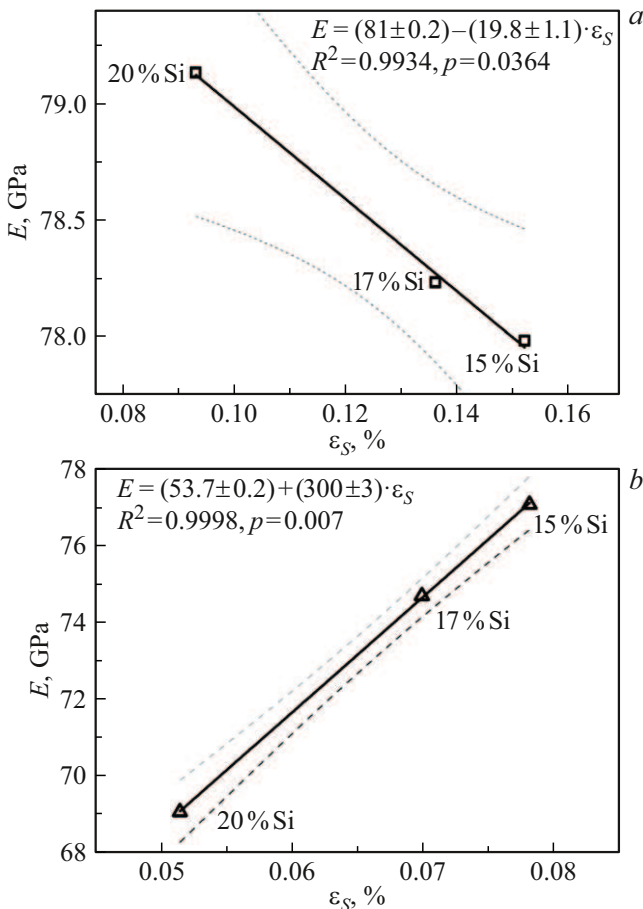


Рис. 9. Зависимость модуля Юнга E от микродеформаций ε_s для образцов до (*a*) и после (*b*) отжига. Пунктиром обозначены 95 %-е доверительные интервалы вокруг линейных зависимостей $E(\varepsilon_s)$.

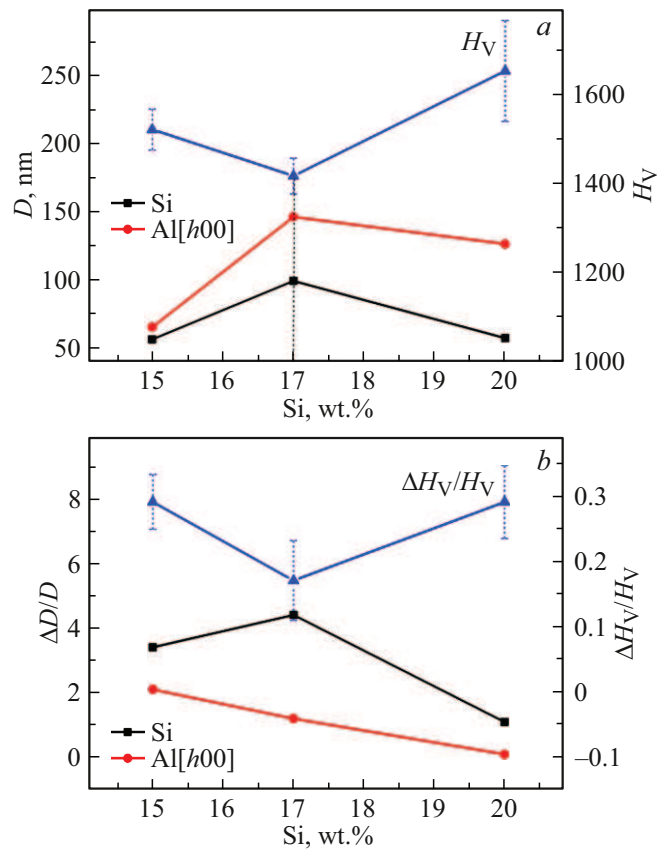


Рис. 10. *a* — зависимость микротвердости H_V (символы в виде треугольников) и размеров кристаллитов D (РД) фаз Si (квадратики) и Al[$h00$] (кружки) от содержания Si до отжига; *b* — зависимость относительного изменения размеров кристаллитов $\Delta D/D$ и микротвердости $\Delta H_V/H_V$ от содержания Si после отжига.

$$\Delta H_V/H_V = \frac{|H_V - H_{V_{an}}|}{H_V} \quad (12)$$

где D и H_V — параметры в исходном состоянии, D_{an} и $H_{V_{an}}$ — после отжига. После отжига относительное изменение микротвердости, как следует из данных рис. 10, *b*, сильнее коррелирует с изменением размеров кристаллитов фазы Si, чем с другими фазами (рис. 10, *b*).

Данные ДОРЭ-анализа подтверждают рост среднего размера зерен после отжига (d_{gr} в табл. 4), что сопровождается снижением микротвердости H_V на 17%–30%. Отжиг, вызывая рост зерна, способствует снижению количества границ, которые препятствуют движению дислокаций, и соответственно снижению твердости.

Заключение

Проведенное исследование сплавов Al- x Si-2 wt.%Cu ($x = 15$ wt.%, 17 wt.% и 20 wt.%) показало следующее.

1. Увеличение содержания Si от 15 wt.% до 20 wt.% приводит одновременно к увеличению модуля Юнга

и микротвердости (в исходном состоянии), что связано с формированием мелкозернистой структуры и повышенными внутренними напряжениями. Напряжение микропластического течения также возрастает с ростом содержания Si в сплаве, благодаря дисперсионному упрочнению и высокой плотности границ зерен.

2. Отжиг при 540 °C вызывает снижение модуля Юнга, микротвердости и напряжения микропластического течения для всех образцов. Наибольшая деградация свойств наблюдается у сплава с 20 wt.%Si. Уменьшение механических характеристик связано с релаксацией внутренних напряжений, коагуляцией частиц Si и укрупнением зерен.

3. Наибольшую стабильность по механическим свойствам демонстрирует сплав с 15 wt.%Si. Это обусловлено меньшим ростом зерен и сохранением части дисперсных выделений. Сплав с 20 wt.%Si оказался наименее устойчив к термообработке: значительное укрупнение зерен и релаксация напряжений привели к резкому падению прочностных свойств.

4. В исходном состоянии наилучшие механические свойства (высокие модуль Юнга, микротвердость и напряжение течения) показал сплав с 20 wt.%Si. После отжига баланс между стабильностью и свойствами демонстрирует сплав с 17 wt.%Si.

Таким образом, выбор оптимального состава сплава зависит от условий эксплуатации. Для применений, требующих высокой прочности без последующей термообработки, предпочтителен сплав с 20 wt.%Si. Для изделий, подвергающихся отжигу, оптимальным сочетанием свойств обладает сплав с 17 wt.%Si. Проведенное исследование устанавливает взаимосвязь между составом, термической обработкой, микроструктурой и комплексом механических свойств заэвтектических силуминов, предоставляя научную основу для их целенаправленного использования.

Благодарности

РД, РЭМ, ДОРЭ и ЭДС исследования выполнены с использованием оборудования центра коллективного пользования „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ (ФТИ им. А.Ф. Иоффе).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Г.Б. Строганов, В.А. Ротенберг, Г.Б. Гершман. *Сплавы алюминия с кремнием* (Металлургия, М., 1977)
- [2] C.L. Pereira, L.F. Gomes, A. Garcia, J.E. Spinelli. *J. Alloys Compd.*, **878**, 160343 (2021). DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.160343
- [3] P. Yan, W. Mao, J. Fan, B. Wang, Y. Liu. *J. Alloys Compd.*, **835**, 155297 (2020). DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.155297
- [4] F. Xiaa, X.S. Gaoa, M.X. Lianga, Y.C. Guo, J.P. Li, Z. Yang, J.L. Wang, L.L. Zhang. *J. Mater. Res. Technol.*, **9** (6), 12926 (2020). DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.09.018
- [5] A. Luna, H. Mancha, M.J.C. Román, J.C.E. Bocado, M.H. Trejo. *Mater. Sci. Eng. A*, **561**, 1 (2013). DOI: 10.1016/j.msea.2012.10.064
- [6] M. Okayasu, S. Takeuchi, T. Ochi. *Intern. J. Cast Metals Research*, **30** (4), 217 (2017). DOI: 10.1080/13640461.2017.1286556
- [7] N. Ponweiser, K.W. Richter. *J. Alloys Compd.*, **512** (1), 252 (2012). DOI: 10.1016/j.jallcom.2011.09.076
- [8] C.G. Shivarprasad, S. Narendranath, V. Desai, S. Swami, M.S. Ganesha. Prasad. *Proc. Mat. Sci.*, **5**, 1368 (2014). DOI: 10.1016/j.mspro.2014.07.454
- [9] С.П. Никаноров, Л.И. Деркаченко, Б.К. Кардашев, Б.Н. Корчунов, В.Н. Осипов, В.В. Шпейзман. *ФТТ*, **55** (6), 1119 (2013). [S.P. Nikanorov, L.I. Derkachenko, B.K. Kardashev, B.N. Korchunov, V.N. Osipov, V.V. Shpeizman. *Phys. Solid State*, **55** (6), 1207 (2013). DOI: 10.1134/S1063783413060255]
- [10] А.И. Аверкин, Б.Н. Корчунов, С.П. Никаноров, В.Н. Осипов. *Письма в ЖТФ*, **42** (4), 67 (2016). [A.I. Averkin, B.N. Korchunov, S.P. Nikanorov, V.N. Osipov. *Tech. Phys. Lett.*, **42** (2), 201 (2016). DOI: 10.1134/S106378501602019X]
- [11] М.В. Нарыкова, Б.К. Кардашев, В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, А.И. Лихачев, О.В. Амосова. *ФТТ*, **65** (8), 1383 (2023). DOI: 10.21883/FTT.2023.08.56158.139 [M.V. Narykova, B.K. Kardashev, V.I. Betekhtin, A.G. Kadomtsev, A.I. Lihachev, O.V. Amosova. *Phys. Solid State*, **65** (8), 1326 (2023). DOI: 10.21883/PSS.2023.08.56580.139]
- [12] С.П. Никаноров, В.Н. Осипов, Р.Б. Тимашов, А.В. Чикиряка. *ЖТФ*, **93** (4), 554 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.04.55044.202-22 [S.P. Nikanorov, V.N. Osipov, R.B. Timashov, A.V. Chikiryaka. *Tech. Phys.*, **68** (4), 517 (2023). DOI: 10.21883/TP.2023.04.55944.202-22]
- [13] П.Н. Якушев, В.Н. Осипов, В.А. Берштейн, С.П. Никаноров. *ЖТФ*, **93** (9), 1314 (2023). DOI: 10.21883/JTF.2023.09.56218.63-23 [P.N. Yakushev, V.N. Osipov, V.A. Bershtein, S.P. Nikanorov. *Tech. Phys.*, **68** (9), 1220 (2023). DOI: 10.61011/TP.2023.09.57361.63-23]
- [14] B.L. Adams, S.I. Wright, K. Kunze. *Met. Trans.* **24A**, 819 (1993).
- [15] M.V. Narykova, A.A. Levin, N.D. Prasolov, A.I. Lihachev, B.K. Kardashev, A.G. Kadomtsev, A.G. Panfilov, R.V. Sokolov, P.N. Brunkov, M.M. Sultanov, V.N. Kuryanov, V.N. Tyshkevich. *Crystals*, **12**, 166 (2022). DOI: 10.3390/cryst12020166
- [16] Bruker AXS. DIFFRAC.EVA. Bruker AXS GmbH: Karlsruhe, Germany. <https://www.bruker.com/ru/products-and-solutions/diffractometers-and-x-ray-microscopes/x-ray-diffractometers/diffrac-suite-software/diffrac-eva.html> (accessed 5 February 2025)
- [17] International Centre for Diffraction Data (ICDD). *Powder Diffraction File-2*, Release 2014, ICDD: Newton Square, PA, USA, 2014. <https://www.icdd.com/pdf-2/> (accessed 20.12.2024)
- [18] M. Wojdyr. *J. Appl. Crystallogr.*, **43** (5), 1126 (2010). DOI: 10.1107/S0021889810030499
- [19] A.A. Levin. Preprint (2022). DOI: 10.13140/RG.2.2.15922.89280

- [20] B. Terlan, A.A. Levin, F. Börrnert, F. Simon, M. Oschatz, M. Schmidt, R. Cardoso-Gil, T. Lorenz, I.A. Baburin, J.-O. Joswig, A. Eychmüller. *Chem. Mater.*, **27** (14), 5106 (2015). DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b0185
- [21] B. Terlan, A.A. Levin, F. Börrnert, J. Zeisner, V. Kataev, M. Schmidt, A. Eychmüller. *Eur. J. Inorg. Chem.*, **21**, 3460 (2016). DOI: ejic.201600315
- [22] P. Scherrer. *Nachr. Königl. Ges. Wiss. Göttingen.*, **26**, 98 (1918).
- [23] A.R. Stokes, A.J.C. Wilson. *Proc. Phys. Soc. London*, **56** (3), 174 (1944). DOI: 10.1088/0959-5309/56/3/303
- [24] С.П. Никаноров, Б.К. Кардашев. *Упругость и дислокационная неупругость кристаллов* (Наука, М., 1985)
- [25] J.K. Mackenzie. *Biometrika*, **45** (1–2), 229 (1958). DOI: 10.1093/biomet/45.1-2.229
- [26] H.E. Swanson, E. Tatge. *Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ.*, **539**, I, 11 (1953).
- [27] D.M. Toebebens, N. Stuesser, K. Knorr, H.M. Mayer, G. Lampert. *Mater. Sci. Forum*, **378**, 288 (2001).
- [28] G. Lagaly, R. Matouschek. *Neues Jahrb. Mineral*, **138**, 81 (1980).
- [29] C.A. Fyfe, H. Gies, G.T. Kokotailo, C. Pasztor, H. Strobl, D.E. Cox. *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2470 (1989).
- [30] P. Diaz-Cabamas, M. Barrett, M. Cambor. *Chem. Commun.*, **17**, 1881 (1998). DOI: 10.1039/a804800b
- [31] R. Bialek, W.M. Meier, M. Davis, M.J. Annen. *Zeolites*, **11**, 438 (1991). DOI: 10.1016/S0144-2449(05)80114-9
- [32] J.I. Langford, R.J. Cernik, D. Louer. *J. Appl. Crystallogr.*, **24**, 913 (1991). DOI: 10.1107/S0021889891004375
- [33] N.C. Halder, C.N.J. Wagner. *Acta Crystallogr.*, **20**, 312 (1966).
- [34] J.C. Slater. *J. Chem. Phys.*, **41**, 3199 (1964). DOI: 10.1063/1.1725697
- [35] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (90th Edition—2009), p. 12–203.
- [36] Б.К. Кардашев, В.И. Бетехтин, М.В. Нарыкова. *ЖТФ*, **85** (12), 94 (2015). [B.K. Kardashev, V.I. Betekhtin, M.V. Narykova. *Tech. Phys.*, **60** (12), 1829 (2015). DOI: 10.1134/S1063784215120063]